

本書に掲載したプログラム一覧

<雑音解析用> 第4章	
●実時間振幅分布測定プログラム(8085用アセンブラ)	75
●非実時間振幅分布測定プログラム(BASIC)	77
●自己相関関数演算プログラム(BASIC)	79
<雑音除去用> 第5章	
●2次・3次多項式適合平滑化プログラム(BASIC)	95
●適応化平滑化法プログラム(BASIC)	101
●実時間演算平均処理プログラム(8085用アセンブラ)	107
<信号波形の検出/抽出用> 第6章	
●ピーク検出プログラム(BASIC)	113
●相互相関関数計算プログラム(BASIC)	119
<ディコンボリューション用> 第7章	
●ディコンボリューション処理プログラム(BASIC)	129
<高速フーリエ変換用> 第8章	
●Sande-Tukey法によるFFTプログラム(BASIC)	154
●Sande-Tukey法によるFFTプログラム(8086用アセンブラ)	156
●ビット逆転/sin/cosテーブル作成プログラム(BASIC)	161
●FFT演算プログラム例(BASIC)	163
<最大エントロピー法用> 第9章	
●MEMプログラム例(BASIC)	174
<波形分解・分離処理用> 第10章	
●初期パラメータ決定用プログラム(BASIC)	189
●シンプレックス法による波形分離プログラム(BASIC)	193
●DFP法による波形分離プログラム(BASIC)	198
●Gauss-Newton法による波形分離プログラム(BASIC)	205
<重回帰分析法用> 第11章	
●非負拘束つき最小2乗法プログラム(BASIC)	216
●固有値解析プログラム(BASIC)	222

注: BASICは、PC-9801などパソコン用のものである。

<著者略歴>

南 茂夫 (みなみ・しげお)

1929年 大阪生まれ

1951年 大阪大学工学部精密工学科卒

現在 大阪大学工学部応用物理学科 教授、工学博士

専門 応用光学、科学計測学

科学計測のための波形データ処理

昭和61年4月30日 初版発行
昭和62年7月30日 第4版発行

© 1986 著者 南 茂夫

発行人 飛 生 博

発行所 CQ出版株式会社

定価1,900円

東京都豊島区東横1-14-2 (〒170)
☎03 (947) 6311(代) 振替 東京0-10665

盗丁・風丁本はお取り替えます

平装・製版 国印刷 印刷・製本 啓文堂

ISBN4-7898-3031-4 C3055 ¥1900E

多変量解析手法

多変量解析は、生物学、社会学、心理学などの分野において古くから利用され、発展してきたが、最近、音声信号処理、画像処理、機器分析データ処理といった新しい分野においてもその実用性が研究、検討されつつある。手書き文字や図形の自動読取り、テキスト解析などで研究されている「パターン認識」も多変量解析の一種と解釈できよう。あるいは、適性検査、疾病の疫学的原因の探求、品質管理など、さまざまな目的に応用できる。このように各分野で、その利用法・利用目的も多様であるが、それはたんに物理的現象と数学的モデルとの対応の仕方が異なるだけで、本質的には同じである。ここでは、科学計測機器から得られるデータに対する処理の一例として、分光測光データからの混合物試料の分析への多変量解析の応用について説明する。

11.1 多変量解析——関係と要約

「情報化社会」という言葉がよく使われるように、今日、われわれは膨大な情報が氾濫するなか生きており、世間の流れについていくためには、これらの情報を効率よく吸収していかなければならない。しかし、膨大な情報すべてをそのまま吸収し、蓄積することは到底不可能なことであり、これらをうまく選択・整理する必要がある。もし、個々の情報が互いに「無関係」(独立、無相関)ではなく、なんらかの「関係」(従属、相関)をもつならば、これらを「要約」することができる。つまり、多くの情報の中から、類似するいくつかの特徴をひろいあげて短くまとめ、それらの特徴を解析することによって、全体の情報を把握しようとするのである。

身近な例をあげてみよう。ここにそれぞれ別個に書かれた8080と8085、そしてZ80(あるいはさらに、68系や16ビット・マイクロプロセッサなどを含めてもよい)のマニュアルがあ

るとする。これらをすべて読破することは時間もかかるし、重複部分が多く、わずらわしいことである。もし、三つのプロセッサ(あるいは、もっと基本的に80系など、他系のものまで含めて)の共通的基本事項のみがまず解読され、それからそれぞれの機種特有の機能、構造などが書かれた解説書があれば、その合計のページ数は大幅に短くなり、読むほうも効率的に内容の理解ができるであろう。これが情報の整理・要約である。このことは、8080しか存在しなかったときには考える必要のなかったことである。しかし、続く機種が8080と「関係」(相関)をもって登場し、情報量が豊富になるにつれて、次第に必要となってきた。世の中にこれと類似の現象は数多く見られる。このように多くの情報間の「関係」を調べ、「要約」を行う一つの方法が多変量解析(Multivariate Analysis)とよばれるものである。

1960年代後半から、科学機器分析データ処理の分野にも多変量解析の手法はさまざまな形で導入されるようになり、現在までに数多くの論文が発表されている。それらは、扱う情報の種類や分析の目的によって、①重回帰分析法、②主成分分析法、③判別関数法、④因子分析法などに分類される。ここでは、とくに科学計測データ処理において有効に用いることができる重回帰分析と主成分分析について利用法を含めて説明する。

11.2 重回帰分析の応用

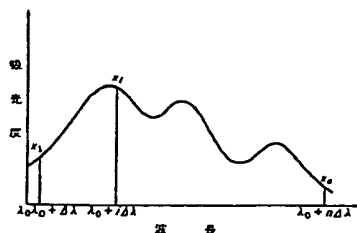
▶重回帰分析とは?

多変量解析には、①情報間の「関係」を求めることを目的とする手法と、②「要約」に主眼を置く手法とがあるが、重回帰分析は前者に属する。重回帰分析により得られた「関係」は、物理学・化学・生物学的な法則に関するさまざまな情報を与えるものであり、さらには、一方の情報から他方の情報を「予測」するのにも利用できる。ここでは、分光データ(スペクトル)を対象とした波形処理に重回帰分析を応用した例を用いて説明する。

分光データ処理における重回帰分析の目的は、定量分析、つまり複数の成分で構成された混合物のスペクトルと各成分スペクトルの間の「関係」を用いて各成分の成分量を推定することである。

図11.1に分光器で測定された混合物スペクトルの例を示す。スペクトルは等波長間隔で N 個にサンプル化されているとする。このとき、この混合物のスペクトルは各波長の吸光度 I_1, I_2, \dots, I_N を要素とする N 次元ベクトル x で表現できる。同様に M ($M \leq N$)個の成分の単位量当たりのスペクトルをそれぞれベクトル s_1, s_2, \dots, s_M 、測定で加わる雑音をベクトル n で表す。 M 個の標準スペクトルは一つにまとめて $N \times M$ 行列 $S = (s_1, s_2, \dots, s_M)$

図11.1 混合物スペクトルのサンプリング



で表すことができる。また、混合物を構成する成分の各成分量を c_1, c_2, \dots, c_M とし、これをまとめて M 次元ベクトル $c = (c_1, c_2, \dots, c_M)^T$ で表す。ただし、 i は転置を示す。ここで混合物スペクトル x は、成分スペクトル s_i と成分量 c_i を用いて次式の“関係”をもつ。

$$\begin{aligned} x &= c_1 s_1 + c_2 s_2 + \dots + c_M s_M + n \\ &= Sc + n \end{aligned} \quad (11-1)$$

重回帰分析とは、このモデルにおいて成分スペクトル S を既知として、測定データ x から成分量 c を求めることである。

▶ 最小2乗法¹⁾

一般に重回帰分析とよばれるのはこの手法であり、理論的に簡単で、必要とする計算量も少ない。

この手法は推定成分量 \hat{c} によってつくられるスペクトル $S\hat{c}$ と測定混合物スペクトル x との残差ベクトル $x - S\hat{c}$ に対し、その2乗ノルム Q

$$Q = \|x - S\hat{c}\|^2 \quad (11-2)$$

を最小にするという規範のもとで、推定成分量 \hat{c} を求めるものである。つまり、

$$\frac{\partial Q}{\partial c_1} = 0, \frac{\partial Q}{\partial c_2} = 0, \dots, \frac{\partial Q}{\partial c_M} = 0 \quad (11-3)$$

を解けばよい。その結果は、よく知られているように

$$\hat{c} = (S'S)^{-1}S'x \quad (11-4)$$

となる。この式により、既知の成分スペクトル S に対し、測定混合物スペクトル x が与えられれば、推定成分量 \hat{c} が求まる。

(1) 重みつき最小2乗法²⁾

信号処理(音声処理、画像処理など)の分野では、真値を推定するさい、できるだけ多くの事前情報を与えるために、解にある拘束条件を加える方法が最近よく用いられる。

そのひとつとして、雑音の分散を考慮に入れて、

$$\hat{c} = (S'GS)^{-1}S'Gx \quad (11-5)$$

のように、対角重み行列 G を用いる方法がある。この G には、雑音の共分散行列の逆行列を用いればよい。たとえば、 γ 線スペクトルのように雑音のパラッキが独立なポアソン分布にしたがうと仮定できるものであれば、 G の対角要素 g_{ii} は $1/x_i$ (x_i は測定混合物スペクトル x の i 番目の要素)とし、他の要素はすべて0とすればよい。

(2) 非負拘束つき最小2乗法³⁾

この手法では、「成分量は物理的に負の値をとることはない」という先験情報を用い、 $c_i \geq 0$ ($i=1, \dots, M$) の拘束条件のもとで(11-2)式の最小2乗規範により解く。しかし、この拘束条件を加えることによって(11-4)式のように等式の形で推定解を導くことはできず、計算は非常に複雑になる。これを解くアルゴリズムにはいくつかあるが、もっともよく用いられるのは、非線形計画法(二次計画法)である。この手法についてのくわしい説明は文献(3)を参照されたい。

11.3 重回帰分析法のプログラムと演算実例

▶ BASIC プログラム

ここでは、11.2節で述べた三つの手法のうち、非負拘束つき最小2乗法のプログラムを説明する。これは、富士通 FM-8 用の F-BASIC で書かれているが、もちろん若干の修正で他機種への移植も可能である。入出力装置としては、フロッピー・ディスク2台(データ入力用)とプリンタ(結果出力用)を使用する。図11.2に非負拘束つき最小2乗法のプログラム・リストを示す。

図11.2のプログラムにおいて、拘束つき最小2乗法を実行するルーチン(1510~2420行)は、非線形計画法のアルゴリズムをくわしく説明しなかったため理解しにくいと思われるが、この部分はブラック・ボックスと考えていただきたい。くわしく理解したい方は他書⁴⁾をみていただきたい。

▶ 演算実例

実際に可視吸光分光による定量分析データに対して図11.2のプログラムを用いて成分量

図11.2 非負拘束つき最小2乗法プログラム・リスト

```

1000 *
1010 *****
1020 *
1030 * Non Negative
1040 * Least Squares Method
1050 *
1060 *****
1070 *
1080 *
1090 *
1100 *
1110 DEFINT I-N
1120 DEF FNZ(X)=100*X:ES="T^(-2)"
1130 *
1140 *
1150 * Main Routine
1160 *
1170 *
1180 WIDTH 80,25
1190 GOSUB 1330
1200 DIM Z(NS),R(NC,NC),B(NC),X(NC)
1210 DIM R1(NC,NC),B1(NC),X1(NC)
1220 DIM IZ(NC),IP(NC),JZ(NC),W(NC)
1230 TIME$="00:00:00"
1240 BODSUB 1300
1250 T$=TIME$
1260 GOSUB 2480
1270 STOP
1280 *
1290 *
1300 * Data Input Routine
1310 *
1320 *
1330 CLS
1340 PRINT SPC(6) "### NALG ###",PRINT
1350 INPUT "Number of Component ";NC
1360 INPUT "Number of Sample Point ";NS
1370 DIM BD(NC,NS),D(NS),A$(NC)
1380 FOR I=1 TO NC
1390 INPUT "File Name of Standard ";A$(I)
1400 NEXT
1410 INPUT "File Name of Sample ";A$
1420 FOR J=1 TO NC
1430 OPEN "I",A$, "r":A$(J)
1440 FOR I=1 TO NS:INPUT#1,BD(I,J):NEXT
1450 CLOSE#1
1460 NEXT
1470 OPEN "I",A$, "r":A$
1480 FOR J=1 TO NS:INPUT#1,D(J):NEXT
1490 CLOSE#1
1500 RETURN
1510 *
1520 *
1530 * Non Negative
1540 * Least Squares Method
1550 * Execution Routine
1560 *
1570 *
1580 FOR I=1 TO NS
1590 Z(I)=FNZ(D(I))
1600 NEXT
1610 FOR J=1 TO NC:FOR K=J TO NC

```

重みの定数($w_i = 10^{-2}$)

標準スペクトル混合物スペクトルの入力

多変量解析(拘束付き最小2乗法)の実行

画面・プリンタへの出力

標準スペクトルの回数を入力
スペクトルのサンプル点数の入力

標準スペクトルのファイル名を入力

混合物スペクトルのファイル名を入力

標準スペクトルをディスクより入力

混合物スペクトルをディスクより入力

```

1620 RR=0
1630 FOR I=1 TO NS
1640 RR=RR+BD(J,I)*BD(K,I)/Z(I)
1650 NEXT
1660 R(I,K)=RR/R(K,J)=RR
1670 NEXT: NEXT
1680 FOR J=1 TO NC
1690 BB=0
1700 FOR I=1 TO NS
1710 BB=BB+BD(J,I)*D(I)/Z(I)
1720 NEXT
1730 B(I)=BB
1740 NEXT
1750 NZ=NC:NP=0
1760 FOR I=1 TO NC
1770 X(I)=0:IZ(I)=1
1780 NEXT
1790 FOR I=1 TO NC
1800 RX=0
1810 FOR J=1 TO NC
1820 RX=RX+R(I,J)*X(J)
1830 NEXT
1840 W(I)=B(I)-RX
1850 NEXT
1860 IF NZ=0 THEN 2420
1870 WMAX=0:MI=0
1880 FOR I=1 TO NZ
1890 I1=IZ(I)
1900 IF W(I1)>WMAX THEN WMAX=W(I1):MI=I
1910 NEXT
1920 IF MI=0 THEN 2420
1930 NP=NP+1:IP(NP)=IZ(MI)
1940 IZ(MI)=IZ(NZ):NZ=NZ-1
1950 FOR I=1 TO NP
1960 I1=IP(I)
1970 FOR J=1 TO NP
1980 J1=IP(J)
1990 R1(I,J)=R(I1,J1)
2000 NEXT
2010 B1(I)=B(I1)
2020 NEXT
2030 IF NP=1 THEN X1(I)=B1(I)/R1(I,I):GOTO 2190
2040 FOR I=1 TO NP-1:FOR J=I+1 TO NP
2050 SC=R1(J,I)/R1(I,I)
2060 FOR K=I+1 TO NP
2070 R1(J,K)=R1(J,K)-SC*R1(I,K)
2080 NEXT
2090 B1(J)=B1(J)-SC*B1(I)
2100 NEXT: NEXT
2110 X1(NP)=B1(NP)/R1(NP,NP)
2120 FOR I=NP-1 TO 1 STEP -1
2130 SH=0
2140 FOR J=I+1 TO NP
2150 SH=SH+R1(I,J)*X1(J)
2160 NEXT
2170 X1(I)=(B1(I)-SH)/R1(I,I)
2180 NEXT
2190 J=0
2200 FOR I=1 TO NP
2210 IF X1(I)<=0 THEN J=J+1:J2(J)=I
2220 NEXT
2230 IF J>0 THEN 2280
2240 FOR I=1 TO NP

```

```

2230 X(IP(1))=X1(1)
2240 NEXT
2270 GOTO 1790
2280 AL=0:NI=0
2290 FOR I=1 TO J
2300 I1=J2(I):I2=IP(I1)
2310 AL1=X(I2)/X(I2)-X1(I1)
2320 IF AL1<AL THEN AL=AL1:NI=I1
2330 NEXT
2340 FOR I=1 TO NP
2350 I1=IP(I)
2360 X(I1)=(1-AL)*X(I1)+AL*X1(I)
2370 NEXT
2380 X(IP(NI))=0
2390 NI=NI+1:I2=IP(NI)
2400 IP(NI)=IP(NP):NP=NP-1
2410 GOTO 1790
2420 RETURN
2430
2440
2450
2460
2470
2480 PRINT:PRINT:PRINT "Non Negative Least Squares (E^2="
2490 "E0) J":PRINT
2500 PRINT SPC(7):"DATA : ";AA$:PRINT
2510 PRINT SPC(6):"FOR I=1 TO NC:PRINT SPC(7);I;:NEXT:PRINT
2520 "TIME"
2530 PRINT SPC(7):"FOR I=1 TO NC:PRINT USING"#####.####";X
2540 (I);:NEXT:PRINT " ";Ts
2550 OPEN"O",#1,"LPT0:"
2560 PRINT#1,"Non Negative Least Squares (E^2=";E0;": J":PRINT#1
2570 PRINT#1,SPC(7):"DATA : ";AA$:PRINT#1
2580 PRINT#1,SPC(6):"FOR I=1 TO NC:PRINT#1,SPC(7);I;:NEXT:PRINT#1,"
2590 "TIME"
2600 PRINT#1,SPC(7):"FOR I=1 TO NC:PRINT#1,USING"#####.####";X(I);
2610 :NEXT:PRINT#1," ";Ts
2620 RETURN
2630
2640
2650 END

```

推定を行った。この実験では、3種の色素(A:メチル・オレンジ、B:プロモクレゾール・グリーン、C:インジゴカーミン)の混合物の可視分光スペクトルを測定した。

図11.3に使用した分光測光システムを示す。分光光度計により測定されたデータは対数アンプによって対数変換され、A/D変換されたあと、汎用インターフェース・バス(IEEE-488バス)を通してパソコンに送られ、フロッピー・ディスクに格納される。

図11.4(a),(b)に二つの混合物 X_1 、 X_2 の測定スペクトル・データ(300nm-700nm, 4nmごと101点)を示す。 X_1 は3種の色素を0.6:0.3:0.2の比率で加えてあり、 X_2 はメチル・オレンジとプロモクレゾール・グリーンのみから成り、その比率は0.5:0.6である。この二つの混合物スペクトルに対して図11.2に示したプログラムを用いて成分量推定を行った。

図11.3 分光測光システムのブロック図

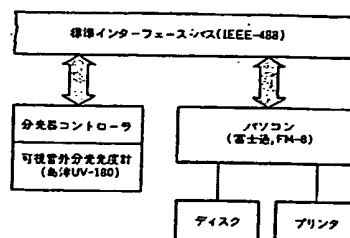
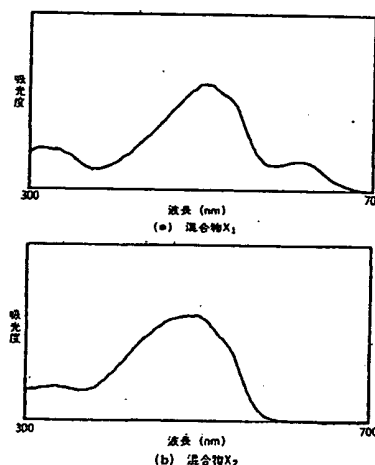


図11.4 混合物のスペクトル



成分スペクトルとしては、各標準色素を別々に8回分光測定し、その測定データの平均(図11.5)を用いた。この標準スペクトルを用いて求められた成分量を表11.1に示す。

この表の値をみると、混合物 X_1 は、成分Cが含まれていないと推定されている。これらの

図11.5 標準スペクトル (3成分)

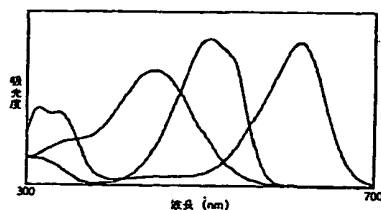


表11.1 多変量解析による成分量推定

成分		A	B	C
混合物 X_1	真値	0.600	0.300	0.200
	推定成分量	0.602	0.298	0.201
混合物 X_2	真値	0.500	0.600	0.000
	推定成分量	0.501	0.599	0.000

A: メチルオレンジ
B: プロモクレゾールグリーン
C: インジゴカーミン

値は、真値からの誤差が0.7%以内であり、この種の分析としてはかなり良い精度で得られているといえる。また、図11.6は表11.1の値を用いて混合物スペクトル(実線)を各成分のスペクトル(点線)に分離して表したものである。この図をみると、混合物スペクトルがどのような成分のスペクトルの重ね合わせであったかがよくわかる。この実験の計算時間は約1分30秒であった。

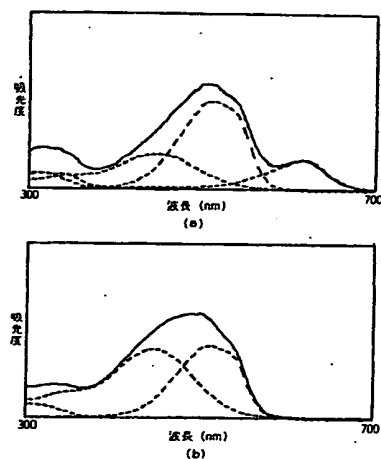
ここでは拘束つき最小2乗法のみを紹介したが、ほかの二つの手法(最小2乗法、重みつき最小2乗法)も実際に実行してみた⁴⁾。非負拘束つき最小2乗法は、最小2乗法および重みつき最小2乗法と比較して負値を避けるため、推定値はより良かった。

11.4 主成分分析の応用

▶主成分分析とは？

前述の重回帰分析が情報間の“関係”を調べる手法であったのに対し、主成分分析の目的

図11.6 分離スペクトル



は、この“関係”をもとにして多種類の情報を少数の情報に“要約”することである。この意味から、主成分分析法は次元の減少法ともよばれる。以下、さきほど同様にスペクトル波形を対象とした応用例をあげて説明する。

分光データ処理における主成分分析の目的は、混合物試料の基礎的な定性分析として、構成成分の情報が全くない場合、つまり(11-1)式のモデルにおいて、各成分の成分量 α_i も成分スペクトル s_i も未知な場合に、混合物中の成分の個数 M を推定することである。ただし、観測混合物スペクトル x は一つではなく、成分量 c の異なる L ($> M$) 個の混合物のスペクトル x_1, x_2, \dots, x_L

$$x_l = S c_l + n \quad : l = 1, \dots, L \quad (11-6)$$

を用いる。これらのスペクトル波形は互いに異なるが、同じ M ($< L$) 個の成分で構成されるため、どれも M 個のベクトルで表す(“要約”)ことができる。つまり、 L 個の観測スペクトル x_1, x_2, \dots, x_L の中で1次独立なベクトルの個数を求めれば、成分数が与えられる。

▶ 固有値解析

そこで、1次独立なベクトルの個数を求めるために主成分分析では、まず、これらの観測ベクトル x_1, x_2, \dots, x_L から次式に示される行列 X を求める。

$$X = \frac{1}{L} \sum_{l=1}^L x_l x_l^T / L \quad (11-7)$$

この行列 X は、自己相関行列と呼ばれるものである。雑音が多つく場合、この行列の固有値を K 個求めてみると、そのうちの成分数と同じ個数 (M 個) だけが正値をもち、残りの $K-M$ 個は 0 になる。そこで、行列 X の 0 でない固有値の個数を求めれば、1次独立なベクトルの個数、つまり成分数 M がわかる (参考文献 5, 6 を参照)。実際の測定では、雑音成分 n が加わるため、本来 0 であるはずの固有値が小さな正値をもってしまうが、雑音の大きさがあらかじめわかれば、雑音による誤差を予測することができ、それを用いて、ある値以下の固有値を 0 と見做してしまうことができる。

11.5 主成分分析法のプログラムと演算実例

▶ BASIC プログラム

前節の主成分分析法を用いて固有値を求めるプログラムのリストを図 11.7 に示す。使用したパソコンは日本電気 PC-9801F である。

プログラム中では、べき乗法とよばれる代表的な固有値解析法が用いられているが、その説明には線形代数の知識を必要とするので、ここでは省略する。くわしく理解したい方は、参考文献 7) をみていただきたい。

図 11.7 固有値プログラム・リスト

```

1000 *****
1010 *
1020 *      Power Method      *
1030 *
1040 *****
1050 *
1060 *      *** MAIN PROGRAM ***
1070 *
1080 DEFINT I-N:DEFDBL A-H,O-Z
1090 CLS 3
1100 *
1110 INPUT "No. of Mixtures" = ".ND
1120 INPUT "No. of Sampling Points" = ".NS
1130 INPUT "Data File Name" = ".NNM

```

```

1140 INPUT "No. of Eigenvalues" = ".NE
1150 *
1160 ID=ND-1:IS=ND-1:IE=NE-1:I=0:J=0:K=0
1170 *
1180 DIM D(ID,IS),CD(ID,ID)
1190 *
1200 GOSUB *DIN
1210 GOSUB *COV
1220 GOSUB *POW
1230 GOSUB *GRP
1240 STOP
1250 *
1260 *      ** DATA INPUT **
1270 *
1280 *DIN
1290 DIM NMS(ID)
1300 K=1:FOR I=0 TO ID-1:J=INSTR(NMS,"")
1310 NMS(I)=MID$(NMS,K,J-K):K=J+1:NEXT
1320 NMS(ID)=MID$(NMS,K,LEN(NMS)-K+1)
1330 FOR I=0 TO ID:OPEN "Z:"*NMS(I) FOR INPUT AS #1
1340 FOR J=0 TO ID:INPUT#1,D(I,J):NEXT
1350 CLOSE#1:NEXT:PRINT
1360 RETURN
1370 *
1380 *      ** COVARIANCE MATRIX **
1390 *
1400 *COV
1410 FOR I=0 TO ID:FOR J=1 TO ID:CT=0
1420 FOR K=0 TO IS:CT=CT+D(I,K)*D(J,K):NEXT
1430 CO(I,J)=CT/NS:CO(J,I)=CT/NS:NEXT J,I
1440 RETURN
1450 *
1460 *      ** POWER **
1470 *
1480 *POW
1490 DIM E(IE,ID),G(IE),VO(ID),VN(ID),EV(IE,IE)
1500 ESP=.00001:ISP=200
1510 NO=0
1520 Z=0
1530 FOR I=0 TO ID:VO(I)=1:NEXT
1540 IC=0
1550 IC=IC+1
1560 FOR I=0 TO ID:W=0:FOR J=0 TO ID
1570 W=W+CO(I,J)*VO(J):NEXT:VN(I)=W:NEXT
1580 X=0:FOR I=0 TO ID:W=VN(I):IF ABS(W)>ABS(X) THEN X=W
1590 NEXT
1600 FOR I=0 TO ID:VN(I)=VN(I)/X:NEXT
1610 W=ABS(Z/X-1):IF W>ESP THEN 1660
1620 FOR I=0 TO ID:IF ABS(VN(I))<ESP THEN 1640
1630 W=ABS(VO(I)/VN(I)-1):IF W>ESP THEN 1660
1640 NEXT
1650 GOTO 1690
1660 IF IC>ISP THEN 1790
1670 Z=X:FOR I=0 TO ID:VO(I)=VN(I):NEXT
1680 GOTO 1550
1690 X=0:FOR I=0 TO ID:W=0:FOR J=0 TO ID
1700 W=W+CO(I,J)*VN(J):NEXT:X=X+VN(I)*W:NEXT
1710 W=0:FOR I=0 TO ID:W=W+VN(I)*VN(I):NEXT
1720 X=X/W:G(NO)=X

```

```

1730 FOR I=0 TO ID: E(ND,I)=VN(I):NEXT
1740 IF ND=IE THEN 1820
1750 W=0: FOR I=0 TO ID: W=W+VN(I)*VN(I):NEXT
1760 FOR I=0 TO ID: Z=VN(I)*X/W
1770 FOR J=0 TO ID: CD(I,J)=CD(I,J)+VN(J)*Z:NEXT J,I
1780 ND=ND+1:GOTO 1520
1790 PRINT " ** CALCULATION DOES NOT CONVERGE ** "
1800 G(ND)=0: FOR I=0 TO ID: E(ND,I)=0:NEXT
1810
1820 FOR I=0 TO IE: SM1=0: FUR J=0 TO IS: SM2=0
1830 FOR K=0 TO ID: SM2=SM2+E(I,K)*D(K,J):NEXT
1840 EV(I,J)=SM2: SM1=SM1+SM2: SM2=NEXT
1850 SM1=SM1/IS
1860 FOR J=0 TO IS: EV(I,J)=EV(I,J)/SM1:NEXT J,I
1870 RETURN
1880
1890 ** GRAPHIC **
1900
1910 *GRP
1920 CONSOLE .,0,0: SCREEN 3:CLS 1
1930 PRINT:PRINT:PRINT "Eigenvalues"
1940 FOR I=0 TO IE:PRINT 6(I):NEXT
1950 DIM XD(1),YD(1)
1960 XS=255:XS/IS:YS=150
1970 XO(0)=10:XO(1)=310:YO(0)=200:YO(1)=375
1980
1990 LINE (XO(1),YO(0))-(XO(1)+XS,YO(0))-YS,7,B
2000 LINE (XO(1),YO(1))-(XO(1)+XS,YO(1))-YS,7,B
2010 LINE (XO(1),YO(1))-YS/2)-(XO(1)+XS,YO(1))-YS/2,7
2020
2030 AMAX=0: FOR I=0 TO ID: FOR K=0 TO IS
2040 IF D(I,K)>AMAX THEN AMAX=D(I,K)
2050 NEXT K,I: SC=YS*.9/AMAX
2060 FOR I=0 TO ID: X=XO(1)+Y=YO(0)-SC*D(I,0)
2070 PSET (X,Y),4: FOR J=0 TO IS
2080 X=XO(1)+Y=YO(1)-SC*D(I,J)
2090 LINE -(X,Y),4:NEXT J,I
2100 BEEP 1: FOR I=1 TO 250: NEXT: BEEP 0
2110
2120 PRINT:PRINT:INPUT "No. of Eigenvectors = ";NE
2130 IE=NE-1
2140 AMAX=0: FOR I=0 TO IE: FOR K=0 TO IS
2150 IF ABS(EV(I,K))>AMAX THEN AMAX=ABS(EV(I,K))
2160 NEXT K,I: SC=YS*.9/AMAX/2
2170 FOR I=0 TO IE: X=XO(1)+Y=YO(1)-YS/2-SC*EV(I,0)
2180 PSET (X,Y),4: FOR J=0 TO IS
2190 X=XO(1)+Y=YO(1)-YS/2-SC*EV(I,J)
2200 LINE -(X,Y),4:NEXT J,I
2210 BEEP 1: FOR I=1 TO 250: NEXT: BEEP 0
2220
2230 RETURN
2240
2250 END

```

▶ 演算事例

図11.8の15個の波形は、すべてキシレンの赤外吸収スペクトルである。ただし、キシレンには異性体が存在し、15個のキシレン試料は、それぞれに異性体の成分比が異なる。

図11.8 キシレンのスペクトル

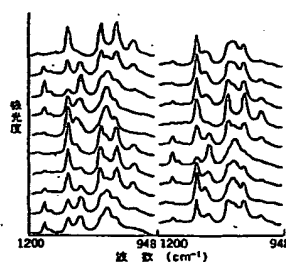
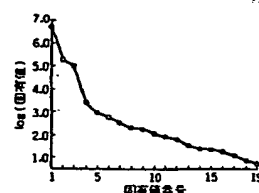


図11.9 固有値



スペクトルのサンプル点数は64点である。この15個のスペクトルに対し、図11.7に示したプログラムを用いて得られた固有値を図11.9に示す(ただし縦軸は対数表示)。このプログラムでは、大きい固有値から順に求めるので、すべての固有値を求めなくても、固有値が充分小さな値になるまで求めればよい。この図を見ると、3番目の固有値と4番目の固有値の差は大きく(1/30以下)、4番目以後の固有値は雑音、および、丸め誤差の影響だけと考えられる。このことより、15個のキシレン試料は三つの異性体(*o*-, *m*-, *p*-の異性体)が混在していたことがわかった²⁾。

第11章のまとめとポイント

●ここに、以上の2種類の変量解析を行うために必要な仮定、条件をまとめる。

- (1) 各成分のスペクトル強度は、それぞれの成分量に比例すること。
- (2) 混合物のスペクトルは、それを構成する各成分のスペクトルの和で表されること。
- (3) 測定データにおける雑音は、加法的雑音であり、信号とは独立であること。

(1),(2)は、スペクトルについての線形仮定である。吸収スペクトルを用いる場合、測定された光の強度を正規化した透過率は、成分量に比例せず、その対数である吸光度が成分量に比例する。一般に、物理現象そのものが線形性をもつ必要はなく、何らかの変換の結果が線形性を保てばよい。(3)の条件は、検出器の雑音が支配的である場合に成立する。分光分析以外の多くの計測データに対しても、多少の近似を用いることにより、類似の仮定、条件が成立する。

- 多変量解析は、その扱う次元の大きさから従来低位なコンピュータで実行することはできず、大型計算機など上位のコンピュータでのオフライン処理にかぎられてきた。しかし、最近のコンピュータ技術の発達のおかげで、複雑な計算も容易にオンラインで実行できるようになり、ここで示したようにパソコンでわずか数分で多変量解析が行えるようになった。
- ここで紹介した二つの手法は、変数が計量的な(数値として計測される)もの(間隔尺度)を対象としている。しかし多変量解析にはそのほかに、①美しさ・快適さといった順序尺度(順序関係は定義できるが数値では表せない変数)、②名前・においといった分類尺度(順序関係もない変数)を扱った手法もある^{9,10}。また主成分分析において固有値から成分数を求めた後、さらに、各成分のスペクトルを推定する手法などもすでに報告されており、さまざまな分野の応用が期待されている^{11,12}。

参考文献

- 1) J.A.Blackburn, "Computer Program for Multicomponent Spectrum Analysis Using Least-Squares Method", *Analytical Chemistry*, vol.37, pp.1000-1003, 1965.
- 2) D.J.Leggett, "Numerical Analysis of Multicomponent Spectra", *Analytical Chemistry*, vol.49, pp.276-281, 1977.
- 3) C.L.Lawson and R.J.Hanson, *Solving Least Squares Problems*, Prentice-Hall, 1974.
- 4) 鈴木、河田、南, 「パソコンによる赤外データの多変量解析処理」, 『第18回応用スペクトロメトリ東京討論会 講演要旨集』, pp.38-39, 1982.
- 5) 奥野忠一, はか, 「多変量解析法」, 日科技連, 1971.
- 6) T.W.Anderson, *Introduction to Multivariate Analysis*, John Wiley, 1958.
- 7) 牧之内三郎, 島居達生, 「数値解析」, オーム社, 1975.
- 8) K.Sasaki, S.Kawata, and S.Minami, "Constrained Nonlinear Method for Estimating Component Spectra from Multicomponent Mixtures," *Appl.Opt.* vol.22, pp.3599-3603, 1983.
- 9) K.Sasaki, S.Kawata, and S.Minami, "Estimation of Component Spectral Curves from Unknown Mixture Spectra," *Appl.Opt.* vol.23, pp.1955-1959, 1984.